磁控溅射铜膜与基底结合强度的分析研究*

李佳君[1]　刘 浩[1]　左永刚[1]　白 旸[1]　袁禾蔚[1]　何其宇[2]　姜 龙[2]
郭 辉[2]　孙振路[2]　陈广超[1]

1. 中国科学院大学材料科学与光电技术学院 北京 100049
2. 河北省科学院激光所 石家庄 050081

摘 要 根据磁控溅射金属铜膜在超声清洗中从硅基底上发生剥落的现象, 分析了样品在声场中的运动和受力状态, 发现样品会发生受迫振动, 拉-拉周期应力引起膜基界面的失效是薄膜脱落的主要原因, 而空化作用是次要原因。通过建立的力学模型, 计算了膜基结合强度。与划痕法等所测得的膜基结合强度值的比较, 计算值与测量值在数量级和与溅射参数变化趋势上有很好的吻合。此评价方法可以应用于溅射铜膜/多晶金刚石的膜基体系上, 并研究了超声参数、基底表面形貌、基底成份等因素对膜基结合强度的影响。

关键字 材料检测与分析技术, 膜基结合强度, 超声清洗, 受迫振动, 磁控溅射, 铜薄膜

分类号 O484　　文章编号 1005-3093(2016)08-0634-07

Analysis of Adhesive Strength between Magnetron Sputtered Copper Films and Substrate

LI Jiajun[1]　LIU Hao[1]　ZUO Yonggang[1]　BAI Yang[1]　YUAN Hewei[1]　HE Qiyu[2]
JIANG Long[2]　GUO Hui[2]　SUN Zhenlu[2]　CHEN Guangchao[1**]

1. College of Materials Science and Opto-Electronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

2. Hebei Institute of Laser, Shijiazhuang 050081, China

*Supported by National Science Foundation of China No. 50128790, One Hundred Talents Plan of Chinese Academy of Sciences, Equipment Project of Chinese Academy of Sciences No. yz201356, Beijing Science and Technology Project No. Z151100003315024 and Hebei Science and Technology Plan No. 14291110D.

Manuscript received November 2, 2015; in revised form March 7, 2016.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: 13681149492, E-mail: gcchen@ucas.ac.cn

ABSTRACT As magnetron sputtering copper films would flake from silicon substrates in the ultrasonic cleaner, this paper analyzed the states of motion and stress of samples in the ultrasonic medium. By calculation, it was found that the tension-tension cycle stress caused by forced vibration was the main reason of interface damage. Then the ultrasonic mechanical model was established and the film-substrate adhesive strength was calculated. The results showed that the adhesive strength values gotten by the ultrasonic test method were in the same order of magnitude compared with that of scratch test results. In addition, this ultrasonic test method was used to test adhesion of copper films on diamond substrates. The influence of ultrasonic parameters, substrate morphology as well as composition on adhesive strength was also discussed.

KEY WORDS materials testing and analysis, adhesive strength, ultrasonic cleaning, forced vibration, magnetron sputtering, copper film

在微电子领域, 半导体材料的表面金属化是制备半导体器件的重要工艺环节, 而金属膜与基底的结合力是器件各种性能得以发挥的基础[1-3]。磁控溅射是半导体表面金属化经常采用的工艺, 借助掩模和光刻技术可以实现各种电极结构的大面积成型, 因此在微电子领域得到广泛的应用[4, 5]。磁控溅射

* 国家自然基金 50128790, 中科院百人计划, 科学院装备计划项目 yz201356, 北京市科技计划课题 Z151100003315024, 河北省科技计划项目 14291110D 资助。
2015年11月2日收到初稿; 2016年3月7日收到修改稿。
本文联系人: 陈广超, 教授
DOI: 10.11901/1005.3093.2015.619

所获得的器件薄膜作为小尺寸薄膜材料, 受界面的影响更加明显, 力学性能与传统块体材料存在许多不同[6]。为测量薄膜与基底的结合强度, 开发了如划痕法, 四点弯曲法, 鼓膜法, 热应力法, 残余应力法, 拉拔法等等多种测试手段[7-13]。但这些方法都有其局限性, 或者对薄膜有限制, 或者需要破坏基底, 或者操作复杂, 目前还没有一种通用的测试方法。近年来, CVD 金刚石得到了越来越多的重视, 器件化成为其在电子领域应用的一个重要的研究内容[14-16]。由于金刚石的特殊性, 上述常用的表征膜基结合强度方法限制颇多。因此, 急需提出一种切实可行的评价方法。在微电子器件生产过程中, 超声清洗是被广泛采用的一种清洁技术, 但是对于膜基结合强度不好的样品, 往往出现膜体剥落的失效现象。因此, 我们通过实验以及构建膜基体系在声场中的力学模型, 分析膜基界面处的受力状态, 探讨采用超声的方法来表征和评价样品的膜基结合强度的力学依据, 并尝试其在金属膜/金刚石体系上的应用, 以评估采用超声方法评价膜基结合强度的可行性。

1 实验方法

1.1 铜薄膜制备

使用 JCP-200 磁控溅射镀膜机制备薄膜, 靶材为高纯铜 (99.999%), 工作气体为高纯氩气 (99.99%)。基底使用单晶硅片和多晶金刚石片, 面积均为 10 mm×10 mm, 硅片厚度为 300 μm, 表面粗糙度约 0.4 nm。金刚石厚度为 500 μm, 表面粗糙度分别为 13.8 nm(经抛光), 168.2 nm, 19 μm。在进行溅射沉积铜膜之前, 对两种基底进行表面处理, 将基底依次置于盐酸、丙酮、酒精、去离子水中各超声清洗 10 min, 清洗完成后使用电热板加热至 100℃烘烤 30 min。然后使用磁控溅射镀膜机制备薄膜样品。各样品沉积工艺参数如表 1 所示。所得薄膜厚度不同, 但均在数百纳米范围。

1.2 表征手段

硅基底的表面粗糙度使用 NTEGRA Prime NT-MDT 原子力显微镜得到, 金刚石基底的表面粗糙度采用 Marsurf 300C 表面粗糙度仪得到。利用 Rigu-kuSmartLab X-Ray 衍射仪测量金刚石基底的晶体结构, 角度范围 20°~140°, 步长 0.01。使用 JobinYvon HR 800 型共聚焦显微拉曼光谱仪测试其成分, 激光源波长 532 nm, 扫描范围 1000~2000 cm^{-1}。样品的表面形貌使用 KYKY-8000F 场发射电镜表征。所使用的划痕仪器为 Hysitron TI-900 TriboIndenter 原位纳米力学测试系统(圆椎金刚石压头, 曲率半径 1 μm), 最大载荷 2 mN, 分辨率为 0.5 μN, 针尖最大位移 15 μm。

实验中使用的超声清洗设备功率为 80 W, 频率为 40 kHz, 功率密度 0.33 W/cm^2。水槽尺寸为长 150 mm×宽 140 mm×高 150 mm。超声介质为去离子水, 室温下密度 1000 kg/m^3, 平衡蒸汽压 2.34 kPa, 绝热系数 1.33, 声速 1500 m/s。水深约 30 mm。

2 结果与讨论

2.1 硅基底上铜膜的超声脱落现象

铜/硅膜基体系在进行超声清洗时发生了铜膜的剥落, 剥落面积随超声清洗时间的加长而变大, 最终全部剥离硅基底。采用 SEM 观察了这一膜体失效过程, 以 Si-1 样品为例, 结果见图 1。Si-2、Si-3 样品失效过程与之相似。

图 1 中可以看到, 没有超声清洗时, 磁控溅射得到的铜薄膜表面是平滑的(图 1(a)); 随着超声处理时间的增加, 在平滑的铜膜表面上部分区域发生了破损, 出现了裂纹、褶皱和剥落(图 1(b)), 随着超声时间的进一步延长, 爆发破损的区域增多, 剥落面积变大(图 1(c))。由此表明, 铜膜的失效形式主要为碎裂和剥落, 而剥落是铜膜失效的最终形式。

图 2 为溅射功率与硅基底样品上铜膜失效时间

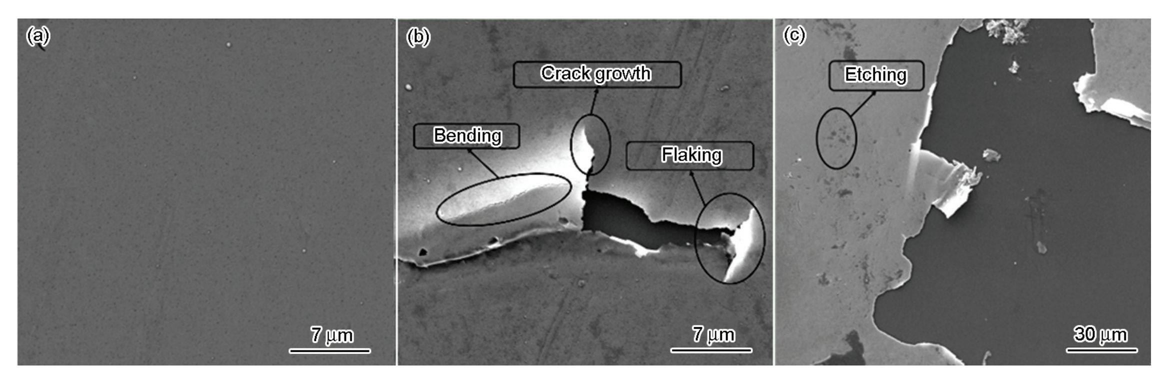


图 1 Si-1 样品超声处理前后的表面铜膜形貌: (a)超声处理前; (b)超声处理 1 min; (c)超声处理 2 min。

Fig.1 Copper film morphology of sample Si-1 (a) before ultrasonic treatment , (b) ultrasonic treatment for 1 min and (c) 2 min

和剥落速度的关系。可以看到, 随着溅射功率的增大, 铜膜的剥落速度变大, 但是发生初始剥落的时间较晚, 整个铜膜全部剥落的总时长变短。文献指出: 随着溅射功率的提高, 入射原子的能量加大, 有利于减少薄膜内的缺陷, 致密度得到提高, 薄膜整体的机械性能变好[17-19]。因此可以解释实验中高溅射功率下制备的铜膜其发生初始剥落的时间被推后。但是溅射功率的提高也使得薄膜的内应力增加[20], 一旦膜基结合失效, 膜体应力的释放会促进裂纹在膜基界面处的扩展, 导致薄膜更快的脱落。这也与我们的实验现象吻合。

2.2 划痕法测量

对硅基底样品进行纳米划痕测试, 并计算膜基结合强度。样品划痕测试结果如图3所示。由划痕结果可知各样品的膜基结合力分别为: 1207 μN、1160 μN 和 840 μN。利用 Hertz 公式[21]得到的 Hertz 结合强度分别为: 10.4 MPa、10.1 MPa 和 8.6 MPa。

2.3 样品在超声场中的应力分析

样品在超声处理时, 受到声场的声压和介质空化作用的双重影响。图4(a)是超声清洗槽和超声振荡源的几何模拟模型, 其中超声振荡源发出的是纵波, 介质为纯水。利用wave2000软件计算了两组不同位置的声压, 第一组的位置为: 距离底面 15 mm 处, 偏离中心 0 mm、30 mm 和 60 mm; 第二组的位置为: 沿中线距底面 5 mm、10 mm、15 mm 和 20 mm。

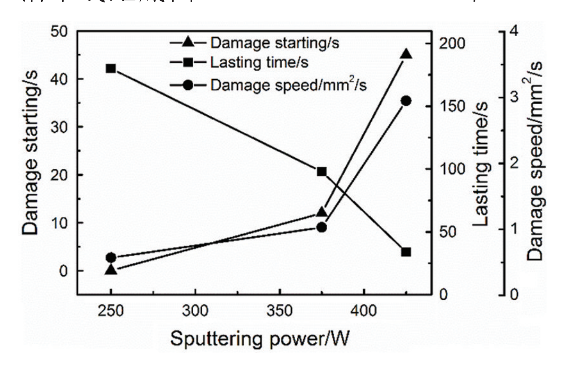
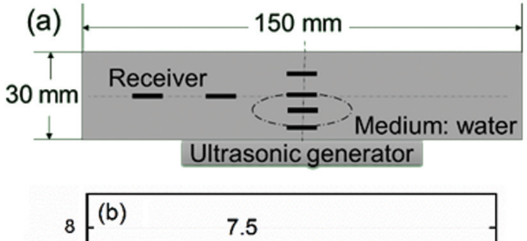
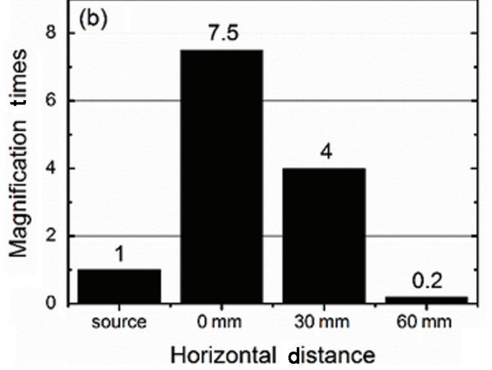


图2 溅射功率与铜膜失效时间和剥落速度的关系

Fig.2 Relationship of sputtering powers with damage time and speed

分别在图4(a)中进行了标示。设振荡源处的声压幅值为1, 模拟得到的声压幅值与位置的关系如图4(b)和4(c)所示。可见在超声场中声压幅值分布不同, 介质中心偏下靠近波源的区域声压幅值是最大的。





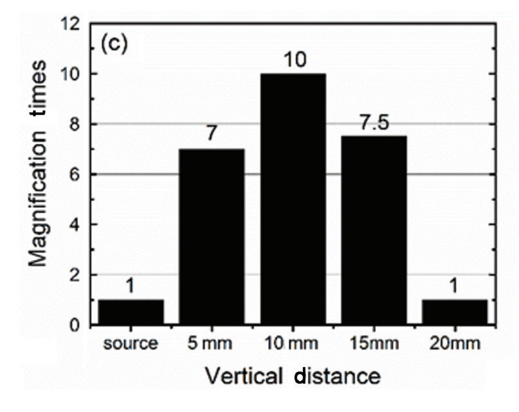


图4 (a)超声模拟模型。假定振荡源处声压幅值为1时(b)距离底面15 mm的水平面内, 距离中轴线0 mm, 30 mm, 60 mm处接收到的声压幅值(c)中轴线上距离底面5 mm, 10 mm, 15 mm, 20 mm处接收到的声压幅值

Fig.4 (a) Ultrasonic simulation model. Supposing acoustic pressure amplitude (APA) of wave source to be 1, (b) 15 mm above bottom, APA values away from the central axis 0 mm, 30 mm, 60 mm and (c) along central axis, APA values of 5 mm, 10 mm, 15 mm, 20 mm above bottom

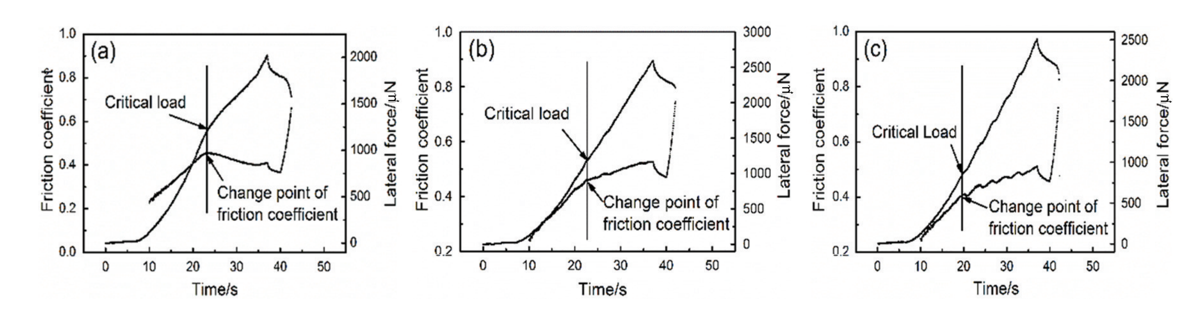


图3 (a)Si-1样品(b)Si-2样品(c)Si-3样品的纳米划痕结果

Fig.3 Nano-scratch test results of (a) sample Si-1, (b) sample Si-2 and (c) sample Si-3

需要指出的是在声场中各模拟计算点只受到纵向的声波作用[22]。

对于空化作用, 空化泡溃灭时的最大压强为[23]

$$P_{max} = P_v[\frac{P_m(\kappa-1)}{P_v}]^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} \quad (1)$$

其中, P_m为空化泡溃灭过程中受到外界的总压强; P_v为介质平衡蒸汽压; κ 为绝热系数。若将试验中超声清洗的相关参数带入(1)式, 可得空化泡溃灭的最高压强为 P_{max}=107 MPa。文献[24]指出, 厚度在 1 μm 以下的铜膜的屈服强度不小于 200 MPa, 可见单纯靠空化作用无法将铜膜打断、剥离。

对于声场作用, 周期性的声场振动引起介质的疏密变化造成声压 P_a, 而声压幅值 P_A 可以认为是样品单位面积受到的最大压力, 其表达式为

$$P_A = \sqrt{2v\rho I} \quad (2)$$

其中, I 表示功率密度, v 代表声速, ρ是液体密度。将试验中超声清洗的相关参数带入公式(2), 得到超声的声压幅值 P_A=1.1×10^5 Pa, 即为样品可能受到的最大应力。

由于声压是周期变化的, 样品在超声场中会发生受迫振动, 则样品的振动方程可表示为[25]:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -c\frac{dx}{dt} - kx + F_0\cos\omega t \quad (3)$$

通解为

$$X = Ae^{-\frac{c}{2m}t}\sin(\omega_0 t+\varphi) + \frac{F_0\sin(\omega t-\psi)}{[(k-m\omega^2)^2+c\omega^2]^{1/2}} \quad (4)$$

其中, X 为振动位移; m 为样品质量; $-kx$ 为弹性力; $-c\dfrac{dx}{dt}$ 为阻尼力; $F_0\sin\omega t$ 为策动力(F_0是策动力的幅值, 此处由声压造成, 为 P_0S); ω为循环频率(即试验中的超声频率); $\tan\psi = \dfrac{c\omega}{k-m\omega^2}$, ψ为样品振动位相与激发场位相相差的角度, 与初始条件无关。

由于膜体与基底材料不同, 约束方式也不同, 薄膜与基底的位移幅值是不同的, 以角标 f 表示薄膜, s 表示基底, 则二者的位移幅值之差Δx为:

$$x_f - x_s = \frac{F_0}{[(k_f-m_f\omega^2)^2+c\omega^2]^{1/2}} - \frac{F_0}{[(m_s\omega^2)^2+c\omega^2]^{1/2}} \quad (5)$$

另外, 二者振动的位相也有差异, 表示为:

$$\frac{\tan\psi_s}{\tan\psi_f} = \frac{m_f}{m_s} - \frac{k_f}{m_s\omega^2} \quad (6)$$

由此可知在超声场中, 薄膜与基底的振动位相存在差异, 导致振动不同步, 造成薄膜与基底之间存在着拉-拉周期应力作用, 界面在循环应力的作用下可以发生疲劳失效。另外, 研究表明, 循环应力也会引起薄膜的疲劳, 造成金属薄膜裂纹的萌生和发展[26-28], 有利于薄膜的失效。

设原子间相互作用势为 U, 间距为 r, 则 k_f=d^2U/dr^2, 根据Morse势能公式及Cu-Si结合的相关参数[29], 可得平衡位置Cu-Si的 k_f 为35.5 N/m。将 k_f 的数值及样品数据带入公式(5)和(6), 发现$\Delta x \propto P_A S/\omega$。

由此给出声场中的膜基界面结合强度σ的表示为:

$$\sigma = \alpha P_A(\frac{\omega t}{nS})^x \quad (7)$$

其中系数α是超声能量传递的效率, n是与膜基结合界面缺陷有关的系数, S是剥落薄膜的面积。薄膜与基底质量应有较大差距。考虑到循环应力条件下, 应力过小时失效难以发生, 因此 x 应当取分数。

对于本实验条件下的完整连续薄膜, 取 n=1m^{-2}, α=0.5, x=1/4, 则Si-1~Si-3号样品膜基结合强度分别为28.5 MPa, 24.7 MPa, 18.8 MPa, 与纳米划痕法得到的数据相近, 且随溅射功率变化的趋势也与划痕法的结果类似, 如图5所示。因此超声方法检测膜基结合强度是可行的。由(7)式也可以得到超声参数对膜基结合强度的影响。

2.4 铜/金刚石膜基结合强度的超声评价

采用化学气相沉积技术制备的金刚石多晶自支撑膜的表面形貌如图6所示, 其中图6(a)为抛光样品表面; 图6(b)为细晶样品表面, 晶粒较细小; 图6(c)为粗晶样品表面, 晶粒粗大。其晶体结构和成份分别采用XRD和Raman技术进行检测, 所得结果如图7所示。XRD可以表征晶体种类, 同一样品不同晶向的强度比值可以表征晶粒的择优取向。如图7(a)所示, 抛光样品与细晶样品都是(111)晶面占优, 而粗晶样品占优晶面为(220)。而Raman结果中1332cm^{-1}峰代表金刚石相, 是碳原子sp^{3}杂化造成的, 而1357~

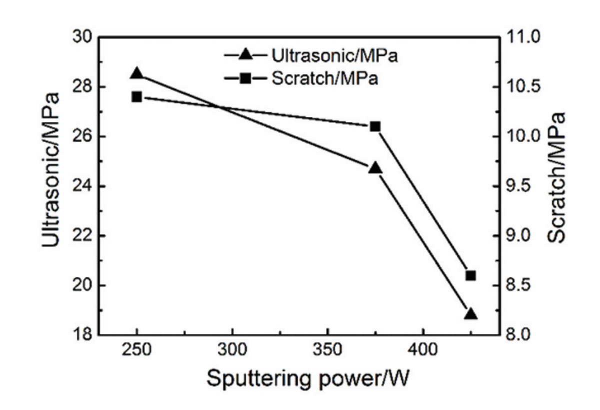


图5 分别使用超声方法与划痕法得到的膜基结合强度

Fig.5 Adhesive strength curves by ultrasonic method and scratch test

1580 cm^{-1}峰代表杂质相, 是碳原子sp^2杂化造成的[30]。因此二者比值可以定性地对比金刚石样品杂质的多少[31]。根据图7(b)可得抛光样品, 细晶样品, 粗晶样品sp^3/sp^2的数值分别为7.9, 14.5, 4, 可见细晶样品中杂质含量最少。

按照表1的参数在金刚石表面溅射沉积铜膜, 然后进行超声处理, 60 min后, 样品的外观如图8所示。可以看到, 抛光样品表面的铜膜全部脱落, 细晶样品表面几乎没有破损, 粗晶样品铜膜在四角有微小的剥落。

样品超声处理的各项数据如表2所示。细晶样品没有剥落, 无法计算结合强度。由公式(7)计算得到抛光和粗晶样品的膜基结合强度分别为58.7 MPa和102.4 MPa。该结果与粘接-拉拔方法得到的类似界面的结合数据范围相同[32]。但粗晶样品剥落位置特殊, 有可能使计算结果发生失真。结合XRD和Raman数据, 可知基底表面成分对膜基结合强度影响不明显, 而基底形貌对膜基结合强度有较大影响。

在半导体加工制造中, 需要进行金属化处理的表面对粗糙度有很高的要求[33-35], 因此细晶和粗晶样品的粗糙度过大, 检测膜基结合强度没有实际意义。从实验结果看, 在合适的粗糙度范围内, 超声方法可以方便的表征样品的膜基结合强度。

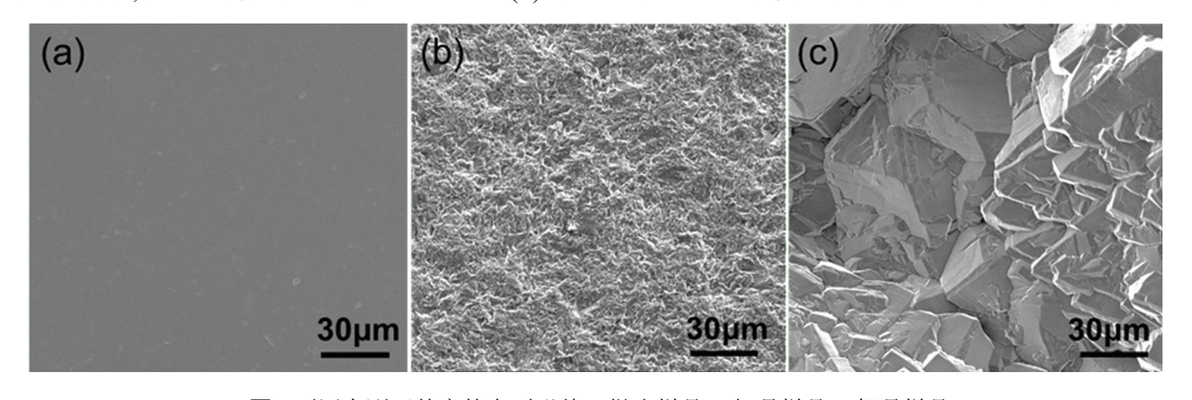
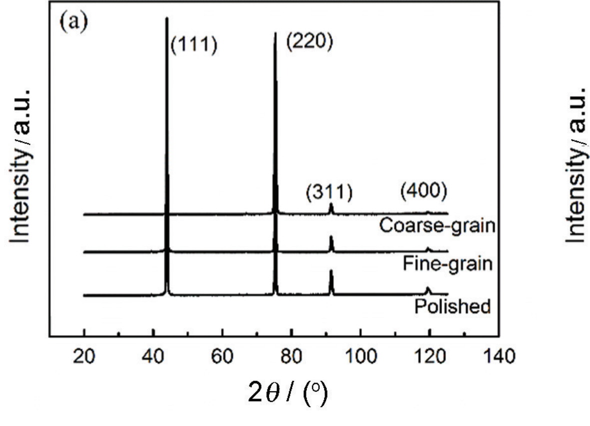


图6 不同金刚石基底的表面形貌(a)抛光样品(b)细晶样品(c)粗晶样品

Fig.6 Morphologies of different diamond substrates (a) polished sample, (b) fine-grain sample and (c) coarse-grain sample



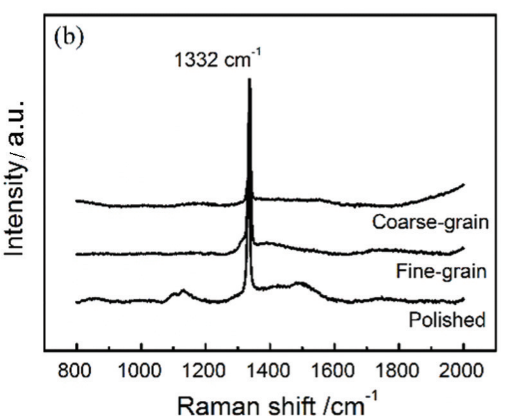


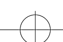
图7 金刚石基底的(a)XRD结果和(b)拉曼结果

Fig.7 (a) XRD and (b) Raman patterns of diamond substrates

表1 溅射参数及对应样品

Table 1 Parameters of sputtering of corresponding samples

Sample	Si-1	Si-2	Si-3	Polished	Fine-grain	Coarse-grain
Substrate	Si	Si	Si	Diamond	Diamond	Diamond
Sputtering power/W	250	375	425	425	425	425
Pressure/Pa	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Sputtering time/min	8	8	8	8	8	8



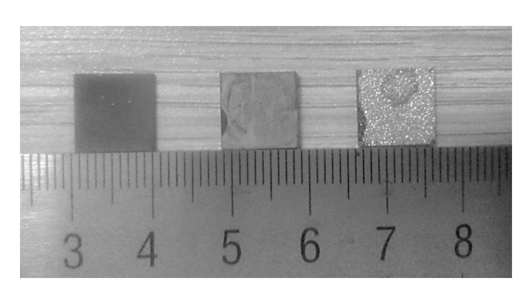


图8 超声处理60 min后各样品的外观(其中的弧形区域为夹具形状): (a)抛光样品(b)细晶样品(c)粗晶样品

Fig.8 Appearance of each sample after ultrasonic cleaning for 60min (the arc part on each sample is the shape of fixture): (a) polished sample, (b) fine-grain sample, (c) coarse-grain sample

表2 铜膜在金刚石基底上的失效时间和超声法获得的膜基结合强度

Table 2 Failure time and ultrasonic adhesive strength of diamond substrates with copper films

Sample	Polished	Fine-grain	Coarse-grain
Damage starting time/s	360	-	2400
Lasting time/s	3240	-	1200
Damage speed/mm^2/s	0.03	-	0.003
Adhesive strength/MPa	58.7	-	102.4

3 结　论

1. 在超声清洗中, 溅射铜膜/单晶硅膜基体系以薄膜剥落为最终失效形式。SEM观察发现, 薄膜失效经历了碎裂-褶皱-剥落的过程。随着溅射功率的增加, 薄膜剥落初始时间延后, 剥落速度变快。

2. 声场模拟显示, 超声场中声压幅值最大区域位于介质中心偏下。由于薄膜和基底对声场激励的响应存在位相差, 导致膜基界面承受拉-拉周期应力, 是膜体剥落失效的主要原因。而空化作用的最大应力低于铜膜的屈服强度, 对膜基剥落失效起次要作用。

3. 提出了超声检测膜基结合强度的计算公式, $\sigma=\alpha P_A(\frac{\omega t}{mS})^x$ 。利用该公式获得的结合强度结果与纳米划痕法测量的结果相吻合, 并应用该方法评价了金刚石基底上溅射铜膜样品的膜基结合强度。

参 考 文 献

1 G. Feldbauer, M. Wolloch, P. O. Bedolla, P. Mohn, J. Redinger, A. Vernes, Adhesion and material transfer between contacting Al and TiN surfaces from first principles, Physical Review B, **91**(16), 165413(2015)

2 W. W. Gerberich, M. J. Cordill, Physics of adhesion, Reports on Progress in Physics, **69**(7), 2157(2006)

3 M. J. Yim, Y. Li, K. S. Moon, K. W. Paik, C. P Wong, Review of recent advances in electrically conductive adhesive materials and technologies in electronic packaging, Journal of Adhesion Science and Technology, **22**(14), 1593(2008)

4 S. Wang, X. Z. Yu, H. T. Fan, Simple lithographic approach for subwavelength structure antireflection, Applied Physics Letters, **91**(6), 061105(2007)

5 K. Sarakinos, J. Alami, S. Konstantinidis, High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art, Surface and Coatings Technology, **204**(11), 1661(2010)

6 G. P. Zhang, Z. G. Wang, Progress in fatigue of small dimensional materials, Acta Metallurgica Sinica, **41**(1), 1(2005)

7 A. A. Volinsky, N. R. Moody, W. W. Gerberich, Interfacial toughness measurements for thin films on substrates, Acta Materialia, **50**(3), 441(2002)

8 S. J. Bull, E. G. Berasetegui, An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing, Tribology International, **39**(2), 99(2006)

9 S. Y. Chang, T. K. Chang, Y. S. Lee, Nanoindentating mechanical responses and interfacial adhesion strength of electrochemically deposited copper film, Journal of The Electrochemical Society, **152**(10), C657(2005)

10 REN Fengzhang, ZHENG Maosheng, JIA Shuguo, MA Zhanhong, ZHU Yaoming, Current status ofblister tests for adhesion of thin films to substrate, Chinese Journal of Materials Research, **20**(4), 346(2006)
(任凤章, 郑茂盛, 刘　平, 贾淑果, 马战红, 祝要民, 鼓膜实验法测试薄膜基体界面结合强度的进展, 材料研究学报, **20**(4), 348(2009))

11 S. Goyal, K. Srinivasan, G. Subbarayan, T. Siegmund, A non-contact, thermally-driven buckling delamination test to measure interfacial fracture toughness of thin film systems, Thin Solid Films, **518**(8), 2056(2010)

12 M. Pang, S. P. Baker, Quantitative measurements of subcritical debonding of Cu films from glass substrates, Journal of Materials Research, **20**(09), 2420(2005)

13 I. Meyyappan, A. P. Malshe, H. A. Naseem, W. D. Brown, Au/(Ti-W) and Au/Cr metallization of chemically vapor- deposited diamond substrates for multichip module applications, Thin Solid Films, **253**(1-2), 407(1994)

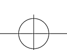
14 M. Willander, M. Friesel, Q. Wahab, B. Straumal, Silicon carbide and diamond for high temperature device applications, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, **17**(1), 1(2006)

15 LI Xin, TANG Zhenan, XU Jun, Preparation and characterization of DLC films for microelectromechanical systems (MEMS) applications, Chinese Journal of Materials Research, **18**(6), 582(2004)
(李　新, 唐祯安, 徐　军, 用于微机电系统的类金刚石膜制备及表征, 材料研究学报, **18**(6), 582(2004))

16 W. Matthias, Diamond metallization for device applications, Semiconductor Science and Technology, **18**(3), S41(2003)

17 L. Dong, R. W. Smith, D. J. Srolovitz, A two-dimensional molecular dynamics simulation of thin film growth by oblique deposition, Journal of Applied Physics, **80**(10), 5682(1996)

18 R. W. Smith, D. J. Srolovitz, Void formation during film growth: A molecular dynamics simulation study, Journal of Applied Physics,



79(3), 1448(1996)

19 H. Haberland, Z. Insepov, M. Moseler, Molecular-dynamics simulation of thin-film growth by energetic cluster impact, Physical Review B, **51**(16), 11061(1995)

20 LI Yuqiong, YU Zhinong, WANG Huaqing, LU Weiqiang, XUE Wei, DING Zhao, Effects of substrate materials and deposition parameters on film stress, Acta Optica Sinica, **30**(2), 602(2010)
(李玉琼, 喻志农, 王华清, 卢维强, 薛 唯, 丁 璺, 基片材料与沉积参数对薄膜应力的影响, 光学学报, **30**(2), 602(2010))

21 C. T. Wu, Y. Ramaswamy, D. Gale, W. R. Yang, K. Q. Xiao, L. C. Zhang, Y.B. Yin, H. Zreiqat, Novel sphene coatings on Ti－6Al－4V for orthopedic implants using sol－gel method, Acta Biomaterialia, **4**(3), 569(2008)

22 LI Jiajun, Research of surface metallization andlithography on diamond, Master Dissertation, University of Chinese Academy of Sciences(2015)
(李佳君, 金刚石表面金属花样化的制备研究, 硕士学位论文, 中国科学院大学(2015))

23 FENG Ruo, LI Huamao, *Sonochemistry and Its Application*, (Anhui, Anhui Science and Technology Press, 1992) p.87
(冯 若, 李化茂, *声化学及其应用*, (安徽, 安徽科学技术出版社, 1992)p.87)

24 ZHANG Bin, Synthesis, microstructureandpropertiesofseveral low-dimensionalmaterials, DoctoralDissertation, Dongbei University (2006)
(张 滨, 几种低维材料的制备、微结构与性能, 博士学位论文, 东北大学 (2006))

25 JI Wenmei, FANG Tong, CHEN Qisong, Mechanical Vibrations, (Beijing, Science Press, 1985) p.54
(季文美, 方 同, 陈松淇, 机械振动, (北京, 科学出版社, 1985) p.54)

26 ZHANG Guangping, Study ofthecrackinitiation behavior and its mechanism of thinmetal films under cyclic loading, Journal of Mechanical Strength, **26**(S), 5(2004)
(张广平, 循环加载下金属薄膜的裂纹萌生行为及其微观机制的研究, 机械强度, **26**(S), 5(2004))

27 G. P. Zhang, C. A. Volkert, R. Schwaiger, R. Mönig, O. Kraft, Fatigue and thermal fatigue damage analysis of thin metal films, Microelectronics Reliability, **47**(12), 2007(2007)

28 ZHANG Bin, SUN Kaihong, GONG Jun, SUN Chao, CAI Qingkui, ZHANG Guangping, Tensile properties of 100 nm thick Cu films, Chinese Journal of Materials Research, **20**(1), 29(2009)
(张 滨, 孙恺红, 宫 骏, 孙 超, 才庆魁, 张广平, 100 nm 厚铜薄膜的拉伸性能, 材料研究学报, **20**(1), 29(2009))

29 GONG Hengfeng, Study on the Cu clusters formation film and amorphous Ge induced-irradiation by using molecular simulation method, Doctor Dissertation, Lanzhou University(2006)
(龚恒风, 分子动力学模拟方法研究铜团簇成膜及非晶化锗材料的辐照损伤, 博士学位论文, 兰州大学 (2013))

30 D. S. Knight, W. B. White, Characterization of diamond films by Raman spectroscopy. Journal of Materials Research, Journal of Materials Research, **4**(2), 385(1989)

31 D. F. Bahr, D. V. Bucci, L. S. Schadler, J. A. Last, J. Heberlein, E. Pfender, W. W. Gerberich, Characterization of d.c.jet CVD diamond films on molybdenum, Diamond and Related Materials, **5**(12), 1462(1996)

32 PAN Cunhai, DU Sumei, LI Heng, LI Junyue, XU Yinghui, Metallization on CVD diamond substrates for thermal management, Transactions of Materials and Heat Treatment(China), **24**(1), 59(2003)
(潘存海, 杜素梅, 李 恒, 李俊岳, 徐英惠, CVD 金刚石膜热沉表面金属化, 材料热处理学报, **24**(1), 59(2003))

33 S. H. Seo, W. C. Shin, J. S. Park, A novel method of fabricating ZnO/diamond/Si multilayers for surface acoustic wave (SAW) device applications, Thin Solid Films, **416**(1), 190(2002)

34 M. Fagerlind, I. Booker, P. Bergman, E. Janzén, H. Zirath, N. Rorsman, Influence of large-aspect-ratio surface roughness on electrical characteristics of AlGaN/AlN/GaN HFETs, IEEE Transactions on Device and Materials Reliability, **12**(3), 538(2012)

35 H. T. Young, H. T. Liao, H. Y. Huang, Surface integrity of silicon wafers in ultra precision machining, International Journal of Advanced Manufacturing Technology, **29**(3), 372(2006)

